

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000378

International filing date: 17 February 2005 (17.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 04 01615  
Filing date: 18 February 2004 (18.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 13 May 2005 (13.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 AVR. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>18 FEV 2004</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 34 SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0401615</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>18 FEV. 2004</b> PAR L'INPI		Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 540 W / 260899 <b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Philippe DUBRUC RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 40 rue de la Haie-Coq F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) RA 04001			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date <input type="text"/>
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date <input type="text"/>
Demande de brevet initiale		N°	Date <input type="text"/>
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION A BASE D'OR ET D'OXYDE DE CERIUM, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION COMME CATALYSEUR, NOTAMMENT POUR L'OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR		RHODIA ACETOW GmbH	
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique		GmbH de droit allemand	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse		Engesserstrasse 8	
Rue			
Code postal et ville		79108 FREIBURG	
Pays		ALLEMAGNE	
Nationalité		Allemande	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>18 FEV 2004</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 34 SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0401615</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

DB 540 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		RA 04001	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		DUBRUC	
Prénom		Philippe	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	40 rue de la Haie-Coq	
	Code postal et ville	93306	AUBERVILLIERS CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.53.56.54.09	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.53.56.54.10	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Philippe DUBRUC		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

COMPOSITION A BASE D'OR ET D'OXYDE DE CERIUM, PROCEDE DE  
PREPARATION ET UTILISATION COMME CATALYSEUR, NOTAMMENT  
POUR L'OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE

5

La présente invention concerne une composition à base d'or et d'oxyde de cérium, son procédé de préparation et son utilisation comme catalyseur, notamment pour l'oxydation du monoxyde de carbone.

10

Il existe déjà des catalyseurs à base d'or qui sont utilisés notamment dans des procédés d'oxydation du CO. Par ailleurs, un certain nombre de ces procédés d'oxydation se déroulent à des températures relativement basses, par exemple inférieures à 250°C, notamment dans des réactions de water-gas shift. On cherche même à oxyder le CO à la température ambiante, par exemple dans des procédés de traitement de l'air, et/ou dans des conditions dures telles que des vitesses volumiques horaires (vvh) très élevées, c'est le cas par exemple du traitement des fumées de cigarettes.

15

Les catalyseurs disponibles actuellement et qui sont utilisables d'un point de vue économique ne présentent pas des performances suffisantes pour répondre à ce besoin.

20

L'objet de l'invention est de fournir des catalyseurs efficaces à températures faibles et/ou à vvh élevées.

Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'or sur un support à base d'oxyde de cérium et elle est caractérisée en ce que sa teneur en halogène exprimée par le rapport molaire halogène/or est d'au plus 0,04 et en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 10 nm.

25

L'invention concerne aussi le procédé de préparation de cette composition qui, selon un premier mode de réalisation, est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

30

- on met en contact un composé à base d'oxyde de cérium et un composé à base d'un halogénure d'or en formant une suspension de ces composés, le pH du milieu ainsi formé étant fixé à une valeur d'au moins 8;
- on sépare le solide du milieu réactionnel;
- on lave le solide avec une solution basique.

35

L'invention concerne aussi un procédé selon un deuxième mode de réalisation qui est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

COMPOSITION A BASE D'OR ET D'OXYDE DE CERIUM, PROCEDE DE  
PREPARATION ET UTILISATION COMME CATALYSEUR, NOTAMMENT  
5 POUR L'OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE

La présente invention concerne une composition à base d'or et d'oxyde  
de cérium, son procédé de préparation et son utilisation comme catalyseur,  
10 notamment pour l'oxydation du monoxyde de carbone.

Il existe déjà des catalyseurs à base d'or qui sont utilisés notamment  
dans des procédés d'oxydation du CO. Par ailleurs, un certain nombre de ces  
procédés d'oxydation se déroulent à des températures relativement basses,  
par exemple inférieures à 250°C, notamment dans des réactions de  
15 conversion du gaz à l'eau (water gas shift). On cherche même à oxyder le CO  
à la température ambiante, par exemple dans des procédés de traitement de  
l'air, et/ou dans des conditions dures telles que des vitesses volumiques  
horaires (vvh) très élevées; c'est le cas par exemple du traitement des fumées  
de cigarettes.

20 Les catalyseurs disponibles actuellement et qui sont utilisables d'un point  
de vue économique ne présentent pas des performances suffisantes pour  
répondre à ce besoin.

L'objet de l'invention est de fournir des catalyseurs efficaces à  
températures faibles et/ou à vvh élevées.

25 Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'or sur un support  
à base d'oxyde de cérium et elle est caractérisée en ce que sa teneur en  
halogène exprimée par le rapport molaire halogène/or est d'au plus 0,04 et en  
ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 10 nm.

L'invention concerne aussi le procédé de préparation de cette  
30 composition qui, selon un premier mode de réalisation, est caractérisé en ce  
qu'il comporte les étapes suivantes :

- on met en contact un composé à base d'oxyde de cérium et un composé à  
base d'un halogénure d'or en formant une suspension de ces composés, le pH  
du milieu ainsi formé étant fixé à une valeur d'au moins 8;
- 35 - on sépare le solide du milieu réactionnel;
- on lave le solide avec une solution basique.

L'invention concerne aussi un procédé selon un deuxième mode de  
réalisation qui est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on dépose de l'or sur un composé à base d'oxyde de cérium par imprégnation ou par échange ionique;
- on lave le solide issu de l'étape précédente avec une solution basique présentant un pH d'au moins 10.

5 Les compositions de l'invention sont efficaces à des températures basses, à des vvh élevées et en outre avec des teneurs en or qui sont faibles.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

10 La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence dans cette description est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris  
15 inclusivement entre 57 et 71.

On entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

20 Comme indiqué plus haut, la composition de l'invention comprend de l'or et de l'oxyde de cérium. L'oxyde de cérium forme un support.

Le terme « support » doit être pris dans un sens large pour désigner, dans la composition de l'invention, le ou les constituants qui sont majoritaires dans la composition, l'élément supporté étant présent essentiellement en  
25 surface de ces constituants. Pour simplifier, on parlera dans la suite de la description de support et de phase supportée mais on comprendra que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention dans le cas où un élément décrit comme appartenant à la phase supportée serait présent dans le support, par exemple en y ayant été introduit lors de la préparation même du support.

30 Il faut noter que la composition de l'invention peut contenir de l'or avec, en outre, au moins un autre élément métallique choisi parmi l'argent, le platine, le palladium et le cuivre. Dans ce cas, ce ou ces autres éléments métalliques peuvent être présents par exemple dans une quantité de 5% à 50% par rapport à l'or, cette quantité étant exprimée en % molaire élément(s)  
35 métallique(s)/or.

Les teneurs en or, ou en or et élément métallique précité, de la composition ne sont pas critiques, elles correspondent aux teneurs généralement utilisées dans les catalyseurs pour obtenir une activité



5 catalytique. A titre d'exemple, cette teneur est d'au plus 5%, notamment d'au plus 1%. Elle peut être plus particulièrement d'au plus 0,5% et même d'au plus 0,25%. Des teneurs supérieures à 5% n'ont généralement pas d'intérêt d'un point de vue économique. Ces teneurs sont exprimées en pourcentage massique d'or, éventuellement avec l'élément métallique, par rapport à l'oxyde de cérium (ou aux oxydes) qui constitue le support.

10 En ce qui concerne le support, on utilise un composé présentant une surface spécifique suffisamment élevée pour permettre une dispersion de l'or à sa surface convenable pour que l'or puisse avoir une activité catalytique suffisante.

On peut utiliser notamment les oxydes de cérium à surface spécifique stabilisée. On entend par là les oxydes de cérium qui présentent une surface spécifique élevée même après avoir été exposés à des températures élevées.

15 On peut ainsi mentionner les oxydes de cérium décrits dans les demandes de brevet EP-A-153227, EP-A-153228, EP-A-239478, EP-A-275733. Ces oxydes peuvent présenter des surfaces d'au moins  $85\text{m}^2/\text{g}$ , notamment d'au moins  $100\text{m}^2/\text{g}$ , après calcination à une température comprise entre  $350$  et  $450^\circ\text{C}$  sur une durée de 6 heures par exemple.

20 On peut utiliser aussi l'oxyde de cérium décrit dans EP-A-300852 qui présente une surface spécifique d'au moins  $15\text{m}^2/\text{g}$  après calcination à une température comprise entre  $800^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$  pendant 2 heures au moins ou encore l'oxyde de cérium décrit dans EP-A-388567 qui présente une surface d'au moins  $190\text{m}^2/\text{g}$  après calcination à une température comprise entre  $350^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$  pendant 2 heures au moins avec en outre aussi une surface  
25 spécifique d'au moins  $15\text{m}^2/\text{g}$  après calcination à une température comprise entre  $800^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$  sur la même durée.

Comme support intéressant et aussi à haute surface spécifique, on peut utiliser encore des compositions à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium. Les proportions respectives en cérium et en zirconium dans ces  
30 compositions peuvent varier dans une large gamme par exemple dans un rapport en masse oxyde de cérium/oxyde de zirconium compris entre 1/99 et 99/1. Toutefois, on peut utiliser plus particulièrement les compositions pour lesquelles on a une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1.

35 On peut citer ainsi l'oxyde de cérium décrit dans EP-A-207857 qui présente une surface spécifique supérieure à  $10\text{m}^2/\text{g}$  jusqu'à une température de  $900^\circ\text{C}$ . Cet oxyde peut présenter notamment une teneur en oxyde de zirconium comprise entre 1 et 20% par rapport au poids de l'oxyde cérique. On peut aussi mentionner la composition à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de

zirconium qui fait l'objet de EP-A-605274 et dans laquelle le zirconium est en solution solide dans l'oxyde de cérium. Cette composition peut présenter une surface spécifique d'au moins  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  après calcination à  $800^\circ\text{C}$  pendant 6 heures.

- 5 On peut encore utiliser, comme support, des compositions à haute surface spécifique du type à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de scandium et les oxydes de terres rares autres que le cérium.

- De telles compositions sont notamment décrites dans EP-A-906244.
- 10 Dans ce dernier document les compositions présentent une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1 ainsi qu'une surface spécifique d'au moins  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  après calcination 6 heures à  $900^\circ\text{C}$ . Cette surface peut être plus particulièrement d'au moins  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ . Elle peut être encore plus particulièrement d'au moins  $45 \text{ m}^2/\text{g}$ .

- 15 Ces compositions peuvent répondre à la formule  $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{M}_z\text{O}_2$  dans laquelle M représente au moins un élément choisi dans le groupe comprenant le scandium et les terres rares à l'exception du cérium et z présente de préférence une valeur d'au plus 0,3 et qui peut être plus particulièrement comprise entre 0,02 et 0,2, le rapport x/y peut être compris entre 1 et 19, plus
- 20 particulièrement entre 1 et 9 et encore plus particulièrement entre 1,5 et 4, les valeurs des bornes autres que 0 étant incluses et x, y et z étant liés par la relation  $x+y+z=1$ .

- Des supports utilisables sont aussi ceux à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de praséodyme. La quantité de praséodyme peut varier dans de
- 25 larges limites. Généralement, cette proportion peut aller jusqu'à un rapport massique exprimé en oxyde de praséodyme par rapport à l'oxyde de cérium de 50%. Elle est habituellement d'au moins 0,5%. Cette proportion peut ainsi être comprise entre 1 et 40%, notamment entre 1 et 20%, plus particulièrement entre 1 et 10%. Selon une variante, la composition peut comprendre en outre
- 30 du zirconium. Enfin, les compositions de ce type présentent après calcination 6 heures à  $400^\circ\text{C}$  une surface spécifique d'au moins  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , de préférence d'au moins  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  et plus particulièrement d'au moins  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ . Des compositions de ce type sont décrites dans EP-A-802824.

- Il est encore possible d'utiliser pour la présente invention un composé à
- 35 base d'un oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément métallique M choisi parmi le bismuth et l'étain, cet oxyde se trouvant de préférence en solution solide avec l'oxyde de cérium. De tels composés sont

décrits dans EP-A-588691. Le rapport atomique entre l'élément M et le cérium peut être compris entre 1% et 50%.

On peut enfin utiliser comme support un composé à base d'un oxyde de cérium et d'oxyde de titane. Le rapport atomique entre l'élément Ti et le cérium est inférieur à 50% et compris entre 1% et 50% par exemple.

On notera bien toutefois que les compositions à base d'oxyde de cérium qui viennent d'être décrites ci-dessus n'ont été données qu'à titre d'exemples. Il est tout à fait possible d'utiliser des compositions présentant des surfaces moins élevées, par exemple inférieures à  $80\text{m}^2/\text{g}$  après calcination à  $350^\circ\text{C}$  dans la mesure où, comme indiqué plus haut, il suffit que ces compositions possèdent des surfaces suffisantes pour permettre à l'or de jouer son rôle de catalyseur.

La composition de l'invention présente deux caractéristiques spécifiques.

La première est sa teneur en halogène. L'halogène peut être plus particulièrement le brome ou le chlore. Cette teneur, qui est exprimée par le rapport molaire halogène/or, est d'au plus 0,04. Plus particulièrement, elle est d'au plus 0,025 et de préférence d'au plus 0,01.

Le dosage de l'halogène peut être réalisé en mettant en œuvre la méthode suivante. La quantité de catalyseur nécessaire à l'analyse est vaporisée dans la flamme d'un chalumeau oxhydrique (mélange  $\text{H}_2/\text{O}_2$  à environ  $2000^\circ\text{C}$ ). La vapeur résultante est piégée dans une solution aqueuse contenant de l'eau oxygénée. Dans le cas où un résidu solide est obtenu à l'issue du traitement sous chalumeau oxhydrique celui-ci est mis en suspension dans la solution où ont été recueillis les gaz de combustion (eau +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) puis on filtre. Le filtrat recueilli est ensuite analysé par chromatographie ionique et la teneur en halogène calculée en intégrant le facteur de dilution adéquat. On calcule enfin la teneur en halogène du catalyseur en tenant compte de la masse de catalyseur utilisée pour l'analyse.

L'autre caractéristique est la taille des particules d'or présentes dans la composition. Cette taille est d'au plus 10 nm, de préférence d'au plus 3 nm.

Ici, et pour l'ensemble de la présente description, cette taille est déterminée à partir de l'analyse des spectres RX de la composition, en utilisant la largeur (l) à mi hauteur du pic de diffraction de l'or. La taille des particules est proportionnelle à l'inverse ( $1/l$ ) de la valeur de cette largeur l. On notera que l'analyse RX ne permet ni de détecter une phase correspondant à l'or pour des particules dont la taille est inférieure à 3nm ni de détecter l'or pour des teneurs en or inférieures à 0,25%. Dans ces deux cas, on peut utiliser l'analyse MET.

Le procédé de préparation de la composition de l'invention va maintenant être décrit.

Ce procédé peut être mis en œuvre selon un premier mode de réalisation.

5 Dans ce premier mode, la première étape du procédé consiste à mettre en contact un composé à base d'oxyde de cérium et un composé à base d'un halogénure d'or et, le cas échéant d'un composé à base d'argent, de platine, de palladium ou de cuivre. Cette mise en contact se fait en formant une suspension qui est généralement une suspension aqueuse.

10 Cette suspension de départ peut être obtenue à partir d'une dispersion préliminaire d'un support à base d'oxyde de cérium du type décrit plus haut, préparée en dispersant ce support dans une phase liquide, et par mélange avec une solution ou une dispersion du composé d'or. Comme composé de ce type, on peut utiliser les composés chlorés ou bromés de l'or, par exemple  
15 l'acide chloraurique  $\text{HAuCl}_4$  ou ses sels comme  $\text{NaAuCl}_4$  qui sont les composés les plus courants.

Dans le cas de la préparation d'une composition comprenant aussi de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre, on peut choisir comme composé de ces éléments les sels d'acides inorganiques comme les nitrates,  
20 les sulfates ou les chlorures.

On peut aussi utiliser les sels d'acides organiques et notamment les sels d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ou les sels d'acides hydroxycarboxyliques. A titre d'exemples, on peut citer les formiates, acétates, propionates, oxalates ou les citrates. On peut citer enfin en particulier pour le  
25 platine l'hydroxyde de platine (II) tétrammine.

Pour la suite de la description du procédé on ne mentionnera que le composé à base de l'halogénure d'or mais on devra comprendre que la description s'applique de même aussi au cas où on mettrait en œuvre un composé de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre tel que décrit ci-  
30 dessus.

La suspension de départ peut être obtenue par exemple en introduisant dans la dispersion du support la solution ou dispersion du composé d'or.

Selon une caractéristique spécifique du procédé, le pH de la suspension ainsi formée est amené à une valeur d'au moins 8, plus particulièrement d'au  
35 moins 8,5 et encore plus particulièrement d'au moins 9.

De préférence, on maintient le pH à la valeur d'au moins 8 lors de la formation de la suspension, lors de la mise en contact du composé à base d'oxyde de cérium et du composé à base de halogénure d'or par introduction

concomitante d'un composé basique. Par exemple lorsque l'on procède en introduisant dans la dispersion du support la solution ou dispersion du composé d'or, on ajoute en même temps un composé basique. Le débit de composé basique peut être ajusté de manière à maintenir le pH du milieu à une valeur constante, c'est à dire une valeur variant de plus ou moins 0,3 unité de pH par rapport à la valeur fixée.

Comme composé basique, on peut utiliser notamment les produits du type hydroxyde ou carbonate. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux et l'ammoniaque. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. On peut aussi mentionner l'urée. Le composé basique est généralement utilisé sous forme d'une solution.

Selon une variante du procédé, il est possible de mettre en œuvre une dispersion du support et une solution ou dispersion du composé d'or qui ont été toutes les deux préalablement amenées à un pH d'au moins 8 de sorte qu'il n'est pas nécessaire, lors de leur mise en contact, de rajouter un composé basique.

La mise en contact du composé à base d'oxyde de cérium et du composé à base d'halogénure d'or se fait généralement à température ambiante mais il est possible de la faire à chaud par exemple à une température d'au moins 60°C.

La suspension formée lors de la première étape du procédé est généralement maintenue sous agitation pendant une durée de quelques minutes.

Dans une deuxième étape, on sépare le solide du milieu réactionnel, par tout moyen connu.

Le solide ainsi obtenu est ensuite lavé avec une solution basique. De préférence, cette solution basique présente un pH d'au moins 8, plus particulièrement d'au moins 9. La solution basique peut être à base des mêmes composés basiques que ceux qui ont été mentionnés plus haut.

Ce lavage peut être réalisé selon toute méthode convenable, par exemple en utilisant la technique du lavage piston ou par redispersion. Dans ce dernier cas, on redisperse le solide dans la solution basique puis, généralement après un maintien sous agitation, on sépare le solide du milieu liquide.

Le lavage avec la solution basique peut être répété plusieurs fois si nécessaire. Il peut être suivi, éventuellement par un lavage à l'eau.

A l'issue du lavage, le solide obtenu est généralement séché. Le séchage peut être fait par toute méthode convenable, par exemple à l'air ou encore par lyophilisation.

Il n'est généralement pas nécessaire de procéder à une calcination.

5 Selon une variante de l'invention, on peut faire subir au produit, notamment après le séchage, un traitement de réduction.

Différents types de traitement de réduction peuvent être envisagés.

On peut tout d'abord effectuer une réduction chimique en mettant en contact le produit avec un réducteur tel que des ions ferreux ou stanneux, l'acide oxalique ou l'eau oxygénée. Ce traitement peut se faire en mettant en suspension le produit dans un milieu aqueux contenant le réducteur.

On peut aussi faire une réduction sous rayons ultra-violet; le traitement pouvant se faire, dans ce cas, sur une solution ou suspension du produit ou encore sur une poudre.

15 Dans le cas de ces deux types de traitement de réduction, ces traitements peuvent se faire avant ou après l'étape de lavage décrite plus haut.

Enfin, le traitement de réduction peut se faire par voie gaz en utilisant un gaz réducteur qui peut être choisi parmi l'hydrogène, le monoxyde de carbone ou les hydrocarbures, ce gaz pouvant être utilisé dans une concentration volumique quelconque. On peut utiliser tout particulièrement de l'hydrogène dilué dans de l'argon. Dans le cas d'un traitement de réduction selon ce dernier type, celui-ci se fait après l'étape de lavage précitée.

20 Dans ce cas, le traitement se fait à une température qui est d'au plus 200°C, de préférence d'au plus 180°C. La durée de ce traitement peut être comprise entre 0,5 et 6 heures notamment.

Le procédé de l'invention peut aussi être mis en œuvre selon un second mode de réalisation qui va maintenant être décrit.

30 La première étape consiste à déposer l'or et, le cas échéant de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre, sur le composé à base d'oxyde de cérium par imprégnation ou par échange ionique.

La méthode par imprégnation est bien connue. On utilise de préférence l'imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner, ici le support à base d'oxyde de cérium, un volume d'une solution du composé d'or qui est égal au volume poreux du solide à imprégner.

35 Le composé d'or est ici du même type que celui qui a été décrit plus haut pour le premier mode de réalisation.

Le dépôt par échange ionique est aussi une méthode connue. On peut utiliser là aussi le même type de composé d'or que précédemment.

5 Dans la seconde étape du procédé, le produit issu de l'étape précédente est ensuite lavé avec une solution basique dont le pH est d'au moins 10, de préférence d'au moins 11. Ce lavage peut se faire de la même manière et avec les mêmes composés basiques que ce qui a été décrit pour le procédé selon le premier mode.

10 Enfin, on peut mettre en œuvre aussi dans ce second mode de réalisation un traitement de réduction de la même manière que ce qui a été décrit plus haut.

Les compositions de l'invention telles qu'obtenues par le procédé décrit ci-dessus se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres, extrudés ou nids d'abeille de dimensions variables.  
15 Elles peuvent être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut par exemple comporter de l'alumine.

20 Les compositions de l'invention, telles que décrites ci-dessus ou obtenues par le procédé détaillé plus haut, peuvent être utilisées plus particulièrement, à titre de catalyseurs, dans les procédés mettant en œuvre une oxydation du monoxyde de carbone.

Elles sont tout particulièrement efficaces pour des procédés de ce type qui sont mis en œuvre à des températures basses, on entend par là des  
25 températures d'au plus 250°C. Elles sont même efficaces à température ambiante. Par température ambiante, on entend ici et pour l'ensemble de la description sauf indication contraire, une température d'au plus 50°C, plus particulièrement dans une gamme de 10°C à 40°C. Enfin, elles peuvent aussi être efficaces dans des conditions de vvh élevées qui, par exemple, peuvent  
30 aller au moins jusqu'à 600.000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cata</sub>/h.

Ainsi à titre d'exemple d'utilisation dans des procédés mettant en œuvre une oxydation du monoxyde de carbone, elles peuvent être employées dans le traitement d'une fumée de cigarette, dans la réaction de water gas shift  
35 ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) à température inférieure à 100°C notamment, ou encore dans le traitement des gaz de réformage à température inférieure à 150°C, traitement du type PROX (oxydation préférentielle du CO en présence d'hydrogène).



Le dépôt par échange ionique est aussi une méthode connue. On peut utiliser là aussi le même type de composé d'or que précédemment.

Dans la seconde étape du procédé, le produit issu de l'étape précédente est ensuite lavé avec une solution basique dont le pH est d'au moins 10, de  
5 préférence d'au moins 11. Ce lavage peut se faire de la même manière et avec les mêmes composés basiques que ce qui a été décrit pour le procédé selon le premier mode.

Enfin, on peut mettre en œuvre aussi dans ce second mode de  
10 réalisation un traitement de réduction de la même manière que ce qui a été décrit plus haut.

Les compositions de l'invention telles qu'obtenues par le procédé décrit ci-dessus se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de  
15 granulés, billes, cylindres, extrudés ou nids d'abeille de dimensions variables. Elles peuvent être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut par exemple comporter de l'alumine.

Les compositions de l'invention, telles que décrites ci-dessus ou  
20 obtenues par le procédé détaillé plus haut, peuvent être utilisées plus particulièrement, à titre de catalyseurs, dans les procédés mettant en œuvre une oxydation du monoxyde de carbone.

Elles sont tout particulièrement efficaces pour des procédés de ce type qui sont mis en œuvre à des températures basses, on entend par là des  
25 températures d'au plus 250°C. Elles sont même efficaces à température ambiante. Par température ambiante, on entend ici et pour l'ensemble de la description sauf indication contraire, une température d'au plus 50°C, plus particulièrement dans une gamme de 10°C à 40°C. Enfin, elles peuvent aussi être efficaces dans des conditions de vvh élevées qui, par exemple, peuvent  
30 aller au moins jusqu'à 600.000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cata</sub>/h.

Ainsi à titre d'exemple d'utilisation dans des procédés mettant en œuvre une oxydation du monoxyde de carbone, elles peuvent être employées dans le traitement d'une fumée de cigarette, dans la réaction de conversion du gaz à l'eau (water gas shift)  $(\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2)$  à température inférieure à  
35 100°C notamment, ou encore dans le traitement des gaz de réformage à température inférieure à 150°C, traitement du type PROX (oxydation préférentielle du CO en présence d'hydrogène).



Dans le cas particulier du traitement des fumées de cigarette, la composition catalytique peut se présenter sous forme d'une poudre. Elle peut aussi subir une mise en forme adéquate, par exemple, elle peut être mise sous forme de granulés ou de paillettes. Dans le cas d'une poudre, la granulométrie de la composition peut être comprise entre  $1\mu\text{m}$  et  $200\mu\text{m}$ . Dans le cas de granulés, cette taille peut se situer entre  $700\mu\text{m}$  et  $1500\mu\text{m}$ , pour les perles, la taille peut être comprise entre  $200\mu\text{m}$  et  $700\mu\text{m}$  et entre  $100\mu\text{m}$  et  $1500\mu\text{m}$  pour les paillettes.

La composition catalytique peut être incorporée par mélange ou collage avec la fibre qui constitue le filtre de la cigarette (par exemple l'acétate de cellulose) lors de la fabrication du filtre notamment dans le cas de filtres dits « Dual filter » ou « Triple filter ». La composition catalytique peut également être déposée sur la partie interne du papier enveloppant le câble constituant le filtre ("tipping paper") dans le cas d'un filtre de type "Patch filter". La composition catalytique pourra aussi être introduite dans la cavité d'un filtre de type "Cavity filter".

La quantité de composition catalytique utilisée n'est pas critique. Elle est limitée notamment par les dimensions du filtre et la perte de charge due à la présence de la composition dans le filtre. Elle est généralement d'au plus  $350\text{mg}$  par cigarette, de préférence elle est comprise entre  $20\text{mg}$  et  $100\text{mg}$  par cigarette.

L'invention concerne donc un filtre pour cigarette, qui contient une composition telle que décrite précédemment ou obtenue par le procédé détaillé plus haut.

On notera ici que le terme « cigarette » doit être pris au sens large pour couvrir tout article destiné à être fumé et à base de tabac enveloppé dans un tube par exemple à base de papier ou de tabac. Ce terme s'applique donc ici aussi aux cigares et cigarillos.

Enfin, les compositions de l'invention peuvent aussi être utilisées dans des traitements de purification de l'air dans le cas d'un air contenant au moins un composé du type monoxyde de carbone, éthylène, aldéhyde, amine, mercaptan, d'une manière générale, les composés organiques volatils tels que les acides gras, les hydrocarbures, en particulier les hydrocarbures aromatiques, et les composés malodorants. Ce traitement se fait par mise en contact de l'air à traiter avec une composition telle que décrite précédemment ou obtenue par le procédé détaillé plus haut. Les compositions de l'invention permettent de réaliser ce traitement à température ambiante.

Des exemples vont maintenant être donnés.

Dans une première série d'exemples on donne des résultats pour l'oxydation du CO. Ces résultats ont été obtenus en mettant en œuvre le test catalytique d'oxydation du CO qui est décrit ci-dessous.

Le composé catalytique est testé sous forme de paillettes de 125 à 250 $\mu$ m qui sont obtenues par pastillage, broyage et tamisage de la poudre de composé catalytique. Le composé catalytique est placé dans le réacteur sur un fritté qui joue le rôle de support physique de la poudre.

Dans ce test, on fait passer sur le catalyseur un mélange synthétique contenant 1 à 10%vol de CO, 10%vol de CO<sub>2</sub>, 10%vol de O<sub>2</sub>, 1,8%vol de H<sub>2</sub>O dans N<sub>2</sub>. Le mélange gazeux circule en continu dans un réacteur en quartz contenant entre 25 et 200 mg de composé catalytique avec un débit de 30 L/h.

Lorsque la masse de composé catalytique est inférieure à 200 mg, du carbure de silicium SiC est ajouté de telle sorte que la somme des masses du composé catalytique et du SiC soit égale à 200 mg. SiC est inerte vis-à-vis de la réaction d'oxydation du CO et joue ici le rôle de diluant permettant d'assurer l'homogénéité du lit catalytique.

La conversion du CO est tout d'abord mesurée à température ambiante (T= 18-23°C pour les exemples qui suivent) et ce n'est que lorsque cette conversion n'est pas totale à cette température que celle-ci est augmentée à l'aide d'un four de la température ambiante à 300°C avec une rampe de 10°C/min. Les gaz en sortie du réacteur sont analysés par spectroscopie infrarouge par intervalle d'environ 10s afin de mesurer la conversion du CO en CO<sub>2</sub>.

Lorsque la conversion du CO n'est pas totale à température ambiante, les résultats sont exprimés en température de demi-conversion (T50%), température à laquelle 50% du CO présent dans le flux gazeux est converti en CO<sub>2</sub>.

Dans les exemples qui suivent, les composés catalytiques ont été évalués pour la réaction d'oxydation du CO en CO<sub>2</sub> dans les conditions suivantes :

Conditions A : 3%vol CO – VVH=300 000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cata</sub>/h

Mélange gazeux: 3%volCO, 10%volCO<sub>2</sub>, 10%volO<sub>2</sub>, 1,8%volH<sub>2</sub>O dans N<sub>2</sub>

Débit total: 30 L/h

Masse de catalyseur: 100 mg

VVH: 300 000 cc/g<sub>cata</sub>/h

Conditions B : 3%vol CO – VVH=600 000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cata</sub>/h

12

5	Mélange gazeux:	3%volCO, 10%volCO <sub>2</sub> , 10%volO <sub>2</sub> , 1,8%volH <sub>2</sub> O dans N <sub>2</sub>
	Débit total:	30 L/h
	Masse de catalyseur:	50 mg
	VVH:	600 000 cc/g <sub>cata</sub> /h
	<u>Conditions C : 10%vol CO – VVH=600 000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cata</sub>/h</u>	
10	Mélange gazeux:	10%volCO, 10%volCO <sub>2</sub> , 10%volO <sub>2</sub> , 1,8%volH <sub>2</sub> O dans N <sub>2</sub>
	Débit total:	30 L/h
	Masse de catalyseur:	50 mg
	VVH:	600 000 cc/g <sub>cata</sub> /h

## EXEMPLE 1

15 40g d'une poudre d'oxyde de cérium Rhodia de surface 170 m<sup>2</sup>/g sont dispersés sous agitation dans 250 ml d'eau. Le pH de la suspension est ensuite ajusté à 9 par ajout d'une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1M.

Parallèlement 0,8g de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich) sont dissous dans 250 ml d'eau.

20 La solution d'or est alors ajoutée en une heure à la suspension d'oxyde de cérium. Le pH de la suspension est maintenu entre pH 8,7 et 9,3 pendant l'ajout de la solution d'or par ajout d'une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1M. La suspension résultante est maintenue sous agitation 20 minutes avant d'être filtrée sous vide.

25 Le gâteau obtenu est redispersé dans une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à pH 9 dont le volume est équivalent à celui des eaux mères éliminées lors de la première étape de filtration. La suspension est maintenue sous agitation pendant 20 minutes. Cette procédure de lavage basique est reproduite 2 fois de plus. Le gâteau obtenu est finalement redispersé dans un volume d'eau équivalent au volume d'eaux mères éliminées lors de la première filtration puis  
30 filtré sous vide.

Le gâteau lavé est séché sous air à 100°C pendant 2 heures puis traité 2h à 170°C par un mélange gazeux composé de 10vol% de dihydrogène dilué dans de l'argon.

35 Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

## EXEMPLE 2

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1 excepté que le gâteau lavé est séché par lyophilisation avant le traitement sous hydrogène.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

## EXEMPLE 3

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1 excepté que le produit est séché par lyophilisation n'est pas traité sous hydrogène après l'étape de séchage.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

## EXEMPLE 4 COMPARATIF

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1 excepté que le produit n'est pas lavé (ni lavage avec la solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ni lavage à l'eau) avant le séchage sous air et le traitement sous hydrogène.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

## EXEMPLE 5 COMPARATIF

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1 excepté que le produit ne subit qu'un lavage à l'eau (redispersion dans un volume d'eau équivalent au volume d'eaux mères éliminées lors de l'étape de filtration) et pas de lavage basique avant le séchage sous air et le traitement sous hydrogène.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

## EXEMPLE 6

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1 excepté que l'on a ajouté 0,4 g de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  au lieu de 0,8 g et que le gâteau lavé a été lyophilisé avant le traitement sous hydrogène.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

## EXEMPLE 7

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1 excepté que l'on a ajouté 0,2g de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  au lieu de 0,8g et que le gâteau lavé a été lyophilisé avant le traitement sous hydrogène.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

## EXEMPLE 8 COMPARATIF

Cet exemple décrit un produit pour lequel l'or est déposé sur le support par un procédé présentant des conditions de pH différents de celles de l'invention et sans lavage basique.

3g de la poudre d'oxyde de cérium de départ de l'exemple 1 sont dispersés dans 300 ml d'eau à 60°C sous agitation.

5 ml d'une solution à 0,09 M de  $\text{HAuCl}_4$  sont ensuite ajoutés à la suspension d'oxyde de cérium en régulant le pH à 6,5-7,0 par addition simultanée d'une solution aqueuse de NaOH à 0,15 M.

La suspension est maintenue 30 min sous agitation à 60°C puis filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau à 40°C.

~~Le produit obtenu est séché sous vide à température ambiante pendant 15h puis traité 3/4 d'heure à 200°C sous  $\text{H}_2$ .~~

Le catalyseur obtenu est de couleur gris brun. Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

## EXEMPLE 9 COMPARATIF

Cet exemple décrit un produit pour lequel l'or est déposé sur le support par un procédé d'imprégnation sans lavage basique.

Le catalyseur est obtenu par imprégnation d'une solution aqueuse de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sur une poudre d'oxyde de cérium de l'exemple 1. La solution aqueuse est évaporée et séchée. La poudre obtenue est ensuite calcinée 2 heures sous air à 500°C puis traitée 1 heure à 500°C sous un mélange d'hydrogène dilué à 5% dans l'azote.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

## EXEMPLE 10

40 g d'oxyde de cérium (poudre de départ de l'exemple 1) sont imprégnés par 14 ml d'une solution aqueuse à 0,15M de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . La

pâte est mise en suspension dans 500 ml d'une solution aqueuse préalablement ajustée à pH 11 par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La suspension est maintenue sous agitation pendant 2 heures. Pendant cette période le pH de la suspension est maintenue à pH 11 par ajout d'une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 2 M. La suspension est ensuite filtrée sous vide.

Le gâteau obtenu est remis en suspension dans un volume d'eau pure équivalent au volume d'eaux-mères éliminées lors de l'étape de filtration.

La suspension est filtrée et le gâteau obtenu est lyophilisé.

La poudre obtenue est traitée 1 heure à  $170^\circ\text{C}$  sous un mélange d'hydrogène dilué à 10% dans l'azote.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Exemple	Taille des particules d'Au (nm)	Teneur en Au (%)	Cl/Au (molaire)
1	< 3	0,98	0,008
2	< 3	0,98	0,008
3	< 3	0,98	0,008
4 comparatif	6	0,98	0,23
5 comparatif	4	0,98	0,057
6	< 3	0,49	0,023
7	< 3	0,24	0,023
8 comparatif	5,5	2,7	0,1
9 comparatif	28	1,00	3,9
10	< 3	1,00	0,039

On donne dans le tableau 2 ci-dessous, les résultats obtenus avec les catalyseurs des différents exemples pour la conversion du CO.

Tableau 2

Exemple	Conversion du CO		
	Conditions A	Conditions B	Conditions C
1	100% à Ta	100% à Ta	-
2	100% à Ta	-	100% à Ta
3	50% à 43°C	-	50% à 45°C
4 comparatif	50% à 75°C	-	-
5 comparatif	50% à 72°C	-	-
6	100% à Ta	-	-
7	100% à Ta	-	-
8 comparatif	50% à 57°C	-	-
9 comparatif	50% à 284°C	-	-
10	100% à Ta	50% à 48°C	-

Ta = Température ambiante = 18-23°C

- 5 L'exemple qui suit concerne l'oxydation de l'acétaldéhyde  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Ces résultats ont été obtenus en mettant en œuvre le test catalytique d'oxydation du  $\text{CH}_3\text{CHO}$  qui est décrit ci-dessous.

10 Dans ce test, on dispose d'une enceinte verrée d'un volume de 1,11 L équipée de 2 orifices, l'un pour l'introduction de l'acétaldéhyde et du catalyseur, l'autre pour l'échantillonnage de la phase gazeuse.

Dans un premier temps, un volume d'acétaldéhyde liquide ( $T_b=21^\circ\text{C}$ ) compris entre 0,7 et 2,8  $\mu\text{L}$  est introduit à l'aide d'une seringue refroidie à  $10^\circ\text{C}$ . A température ambiante ( $T=20$  à  $30^\circ\text{C}$ ), la totalité de l'acétaldéhyde est vaporisée dans l'enceinte pour générer une atmosphère constituée de 250 à 15 1000 ppm d'acétaldéhyde dans l'air.

Dans un second temps, 100 mg de composé catalytique sous forme de poudre est introduit dans l'enceinte à l'aide d'un dispositif évitant tout contact avec l'atmosphère extérieure à l'enceinte. L'origine des temps est déterminée par l'introduction du catalyseur dans l'enceinte. La phase gazeuse est 20 homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique.

Pour assurer le suivi de la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde, la phase gazeuse de l'enceinte est prélevée au travers d'un septum à l'aide du dispositif d'échantillonnage dont est équipé un chromatographe Micro GC HP M200 de marque Hewlett Packard. Ce chromatographe permet d'analyser 25  $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{CO}_2$  et les différents composés qui ont entre 1 et 4 atomes de carbone. La phase gazeuse est analysée avant introduction du catalyseur puis

après introduction à intervalles réguliers d'environ 3 minutes jusqu'à conversion complète de l'acétaldéhyde.

La conversion en acétaldéhyde est calculée de la manière suivante à l'aide des surfaces des chromatogrammes :

$$5 \quad \text{Conv}(\text{CH}_3\text{CHO}) = [\text{surface}_{\text{CH}_3\text{CHO}}(t) - \text{surface}_{\text{CH}_3\text{CHO}}(t=0)] / \text{surface}_{\text{CH}_3\text{CHO}}(t=0)$$

#### EXEMPLE 11

On utilise dans le test qui a été décrit ci-dessus le catalyseur selon l'exemple 1

10 On donne dans le tableau 3 ci-dessous, les résultats obtenus à température ambiante pour la conversion de 250 ppm d'acétaldéhyde.

Tableau 3

Temps (min)	Conv. $\text{CH}_3\text{CHO}$
0	0
1	30
4	65
7	83
10	94
16	99
20	100

15 De manière analogue, on donne ci-dessous, les résultats obtenus à température ambiante pour la conversion de 1000 ppm d'acétaldéhyde.

tableau 4

20

Temps (min)	Conv. $\text{CH}_3\text{CHO}$
0	0
0,5	23
3	57
6	72
9	82
12	88
16	92
20	95
25	98



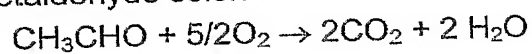
18

30	99
40	100

Ces données montrent que 250 et 1000 ppm d'acétaldéhyde sont convertis à plus de 90% après respectivement 10 et 16 minutes et sont totalement convertis en respectivement 20 et 40 min.

5

L'analyse chromatographique permet de vérifier que les quantités de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  produites correspondent bien à une réaction d'oxydation totale qui conduit à l'élimination de l'acétaldéhyde selon :



## REVENDICATIONS

- 1- Composition à base d'or sur un support à base d'oxyde de cérium, caractérisée en ce que sa teneur en halogène exprimée par le rapport molaire halogène/or est d'au plus 0,04 et en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 10 nm.
- 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que sa teneur en halogène est d'au plus 0,025, plus particulièrement d'au plus 0,01.
- 3- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 3 nm.
- 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'halogène est le chlore.
- 5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en or est d'au plus 5%, plus particulièrement d'au plus 1%.
- 6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le support est à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium, plus particulièrement dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1.
- 7- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le support est à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de scandium et les oxydes de terres rares autres que le cérium.
- 8- Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le support est à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de praséodyme; ou d'un oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément choisi parmi le bismuth, l'étain; ou encore à base d'un oxyde de cérium et d'oxyde de titane.

- 9- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un autre élément métallique choisi parmi l'argent, le platine, le palladium et le cuivre.
- 5 10- Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'autre élément métallique précité est présent dans une quantité de 5% à 50% par rapport à l'or.
- 10 11- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :
- on met en contact un composé à base d'oxyde de cérium et un composé à base d'un halogénure d'or et, le cas échéant un composé à base d'argent, de platine, de palladium ou de cuivre, en formant une suspension de ces composés, le pH du milieu ainsi formé étant fixé à une valeur d'au moins 8;
  - 15 - on sépare le solide du milieu réactionnel;
  - on lave le solide avec une solution basique.
- 20 12- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le pH du milieu formé est maintenu à la valeur d'au moins 8 lors de la formation de la suspension du composé à base d'oxyde de cérium et du composé à base de l'halogénure d'or et, éventuellement à base d'argent, de platine, de palladium ou de cuivre, par addition d'un composé basique.
- 25 13- Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que le solide obtenu est lavé avec une solution basique présentant un pH d'au moins d'au moins 8, de préférence d'au moins 9.
- 30 14- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :
- on dépose de l'or et, le cas échéant de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre sur un composé à base d'oxyde de cérium par imprégnation ou par échange ionique;
  - on lave le solide issu de l'étape précédente avec une solution basique présentant un pH d'au moins 10.
- 35 15- Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que le solide obtenu, avant ou après lavage, subit un traitement de réduction.

- 16- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le traitement de réduction se fait avec un gaz réducteur à une température d'au plus 200°C, de préférence d'au plus 180°C.
- 5 17- Procédé d'oxydation du monoxyde de carbone, caractérisé en ce qu'on utilise, à titre de catalyseur, une composition selon l'une des revendications 1 à 10 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 11 à 16.
- 10 18- Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour le traitement d'une fumée de cigarette, dans la réaction de water gas shift, dans le traitement des gaz de réformage (PROX).
- 15 19- Procédé de purification de l'air, cet air contenant au moins un composé du type monoxyde de carbone, éthylène, aldéhyde, amine, mercaptan et les composés organiques volatils tels que les acides gras, les hydrocarbures, en particulier les hydrocarbures aromatiques, et les composés malodorants, caractérisé en ce qu'on met en contact l'air avec une composition selon l'une des revendications 1 à 10 ou une composition obtenue par le procédé selon
- 20 l'une des revendications 11 à 16.
- 20- Filtre pour cigarette, caractérisé en ce qu'il contient une composition selon l'une des revendications 1 à 10 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 11 à 16.

- 16- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le traitement de réduction se fait avec un gaz réducteur à une température d'au plus 200°C, de préférence d'au plus 180°C.
- 5 17- Procédé d'oxydation du monoxyde de carbone, caractérisé en ce qu'on utilise, à titre de catalyseur, une composition selon l'une des revendications 1 à 10 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 11 à 16.
- 10 18- Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour le traitement d'une fumée de cigarette, dans la réaction de conversion du gaz à l'eau (water gas shift), dans le traitement des gaz de réformage (PROX).
- 15 19- Procédé de purification de l'air, cet air contenant au moins un composé du type monoxyde de carbone, éthylène, aldéhyde, amine, mercaptan et les composés organiques volatils tels que les acides gras, les hydrocarbures, en particulier les hydrocarbures aromatiques, et les composés malodorants, caractérisé en ce qu'on met en contact l'air avec une composition selon l'une  
20 des revendications 1 à 10 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 11 à 16.
- 20- Filtre pour cigarette, caractérisé en ce qu'il contient une composition selon l'une des revendications 1 à 10 ou une composition obtenue par le procédé  
25 selon l'une des revendications 11 à 16.



## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		RA 04001	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		04 01615	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION A BASE D'OR ET D'OXYDE DE CERIUM, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION COMME CATALYSEUR, NOTAMMENT POUR L'OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA ACETOW GmbH Engesserstrasse 8 D-79108 FREIBURG ALLEMAGNE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		FAJARDIE	
Prénoms		Franck	
Adresse	Rue	3 rue Gustave Flaubert	
	Code postal et ville	92500	RUEIL-MALMAISON
Société d'appartenance (facultatif)		RHODIA RECHERCHES	
Nom		VERDIER	
Prénoms		Stephan	
Adresse	Rue	3 allée de la Pagerie	
	Code postal et ville	92500	RUEIL-MALMAISON
Société d'appartenance (facultatif)		RHODIA RECHERCHES	
Nom		YOKOTA	
Prénoms		Kazuhiko	
Adresse	Rue	66 rue du Vertbois	
	Code postal et ville	75003	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)		RHODIA RECHERCHES	
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 18 février 2004 Philippe DUBRUC			

